Über Derivate des p-Phenylen-β,β'-diäthyl-alkohols, des m- und p-Diacetyl-benzols und der p-Phenylen-diacrylsäure

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Wilhelm Theilheimer
aus Köln (Deutschland)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1941

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546711_0098

Über Derivate des p-Phenylen-β,β'-diäthyl-alkohols, des m- und p-Diacetyl-benzols und der p-Phenylen-diacrylsäure

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Wilhelm Theilheimer
aus Köln (Deutschland)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1941

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 21. Mai 1940.

Prof. Dr. *M. Reinhard*.
Dekan.

Herrn *Wilhelm Theilheimer* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 21. Mai 1940 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 21. Mai 1940 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über Derivate des p-Phenylen-β,β'-diäthylalkohols, des m- und p-Diacetyl-benzols und der p-Phenylen-diacrylsäure

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXIV,
Fasciculus Quintus, 1941.

Über Derivate des p-Phenylen-β,β'-diäthylalkohols, des m- und p-Diacetyl-benzols und der p-Phenylen-diacrylsäure.

Im Verlaufe unserer Synthesen von Stickstoff-Heterocyclen untersuchen wir u. a. Benzolderivate mit zwei reaktionsfähigen Seitenketten, die nach Einführung von o-Nitrogruppen für Ringschlussversuche in Betracht kommen.

I. Versuche mit p-Phenylen-β,β'-diäthylalkohol (I).

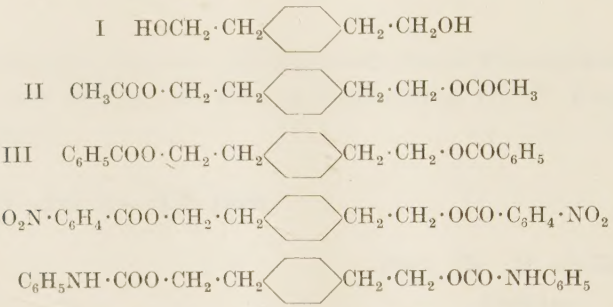
Als erste Aufgabe haben wir das Studium dieses Di-alkohols (I) aufgenommen, der von *S. Sabetay*[1]) durch Reduktion von p-Phenylen-di-essigester mit Natrium und Butylalkohol in brauchbarer Ausbeute dargestellt wurde. Die entsprechende m-Verbindung wurde von *L. Ruzicka, J. L. Buijs* und *M. Stoll*[2]) auf analoge Weise nur mit einigen Prozenten Ausbeute erhalten, während die o-Verbindung auf diesem Wege nach *J. v. Braun, O. Kruber* und *E. Danziger*[3]) überhaupt nicht entsteht[4]).

Die Darstellung des krystallisierten p-Phenylen-diäthylalkohols (I) nach *Sabetay* erforderte auch unter Berücksichtigung neuerer Erfahrungen über die *Bouveault*'sche Reduktionsmethode[5]) längere Übung, bis die Ausbeute von 50—60 % erreicht wurde; eine rasche und heftige Reaktion erwies sich als günstig.

Mit Acetylchlorid in Pyridin wurde das Diacetat (II) erhalten; es ist wegen seines niederen Schmelzpunkts (64°) wenig zur Identifi-

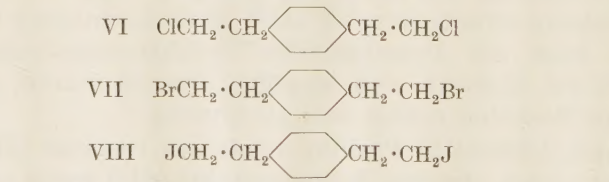
[1]) C. r. **192**, 1109 (1931).
[2]) Helv. **15**, 1221, 1225 (1932).
[3]) B. **49**, 2647 (1916).
[4]) Eine Diskussion sämtlicher synthetischer Möglichkeiten findet sich in der ausführlichen Fassung der Diss. *W. Theilheimer*, Basel 1942.
[5]) Vgl. z. B. *K. Ziegler* und *W. Hechelhammer*, A. **528**, 134 (1937).

zierung geeignet. Besser brauchbar ist das Di-benzoat (III) und das Di-p-nitro-benzoat (IV). Gut krystallisiert auch das mit Phenyl-isocyanat erhältliche Di-(phenyl-urethan) (V).



Für unsere Zwecke war die Überführung des Di-alkohols (I) in p-Phenylen-β,β'-di-äthylchlorid (VI) und p-Phenylen-diäthylbromid (VII) erforderlich. Halogenierungen des p-Diäthylbenzols sind bereits ausgeführt[1]), für unsere Zwecke aber unbrauchbar, da erfahrungsgemäss vorwiegend oder zunächst die α-Stellungen besetzt werden[2]).

Die Darstellung der gewünschten β-Halogenide konnten wir nach einigen Versuchen mit Hilfe des p-Phenylen-diäthylalkohols (I) leicht durchführen. Die Einwirkungsprodukte von Phosphorpentachlorid waren allerdings schwer zu reinigen. Auch der Umsatz mit Chlorwasserstoff-Eisessig im Rohr bei 100° lieferte nur das beschriebene Di-acetat (II). Hingegen konnte durch längeres Erhitzen mit konz. wässriger Salzsäure im Rohr auf 100° das p-Phenylen-diäthylchlorid (VI) gut krystallisiert erhalten werden. Da sein Smp. 47° etwas niedrig ist, wurde noch das höher (bei 73°) schmelzende p-Phenylen-β,β'-diäthylbromid (VII) durch Erhitzen des Di-alkohols mit Bromwasserstoff in Eisessig dargestellt; es krystallisiert besonders gut und kann in zentimeterlangen Nadeln erhalten werden. Durch Umsetzung des Bromids mit Natriumjodid in Aceton wurde auch das p-Phenylen-diäthyljodid (VIII) dargestellt.



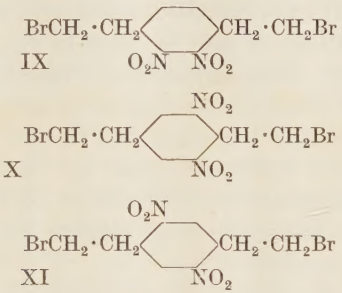
Wir haben diese Verbindungen unter den verschiedensten Bedingungen der Nitrierung unterworfen, um womöglich zunächst

[1]) *M. H. Fournier*, Bl. [3] **7**, 652 (1892); vgl. dazu auch *H. Ingle*, B. **27**, 2528 (1894).

[2]) Vgl. z. B. die Halogenierung des Äthylbenzols, *R. Fittig* und *Kiesow*, A. **156**, 245 (1870); *J. Schramm*, M. **8**, 101 (1887); B. **26**, 1707 (1893); *E. Fischer* und *W. Schmitz*, B. **39**, 2208 (1906).

eine Nitrogruppe einzuführen, die auf alle Fälle in o-Stellung zu einer Seitenkette stehen muss. Nach Reduktion und Schutz der Aminogruppe bzw. nach erfolgtem Ringschluss sollte dann eine zweite Nitrogruppe leicht in die p-Stellung zum ersten Stickstoffatom eintreten. Merkwürdigerweise führten alle Nitrierungsversuche zu einer Dinitro-Verbindung. Unter milderen Bedingungen wurden nicht krystallisierende Harze oder unverändertes Ausgangsmaterial erhalten. Auch ein Versuch, den p-Phenylen-diäthylalkohol (I) entsprechend der Mononitrierung des β-Phenyl-äthylalkohols[1]) über sein Acetat (II) zu nitrieren, führte nur zum Dinitroderivat, das mit Rücksicht auf die eingetretene Verseifung als Dibenzoylverbindung isoliert wurde.

Für das Dinitro-p-phenylen-di-äthylbromid, das nach seinem scharfen Schmelzpunkt einheitlich sein muss, kommen drei Formeln (IX, X und XI) in Betracht, da die orientierenden Einflüsse der vorhandenen Substituenten hier nicht einheitlich sind.



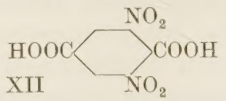
Zur Entscheidung dieser Frage wurden die Seitenketten mit rauchender Salpetersäure bei Wasserbadtemperatur oxydiert und eine *Dinitro-dicarbonsäure* erhalten, die durch Decarboxylierung in eines der bekannten drei Dinitro-benzole übergehen sollte. Decarboxylierungsversuche mit Chinolin und Kupferpulver ergaben nur Harze und beim Erhitzen mit Natronkalk trat regelmässig Verpuffung ein. Nur einmal konnte eine Spur von Krystallen erhalten werden, deren Rohsmp. 87—89° mit dem des m-Dinitro-benzols (88—90°) praktisch übereinstimmte. Die Mischprobe ergab keine Schmelzpunktserniedrigung, doch war sehr wenig Substanz verfügbar.

Die nähere Untersuchung der erwähnten Dinitro-dicarbonsäure ergab allerdings, dass nicht die erwartete m-Dinitro-terephtalsäure (XII) und auch keine isomere Dinitro-terephtalsäure[2]) vorlag, sondern dass die Oxydation offenbar bei einer m-Dinitro-benzol-essigsäure-carbonsäure (XIII) stehen geblieben war, was mit der Analyse des

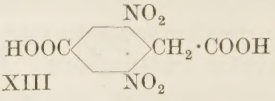
[1]) *S. Sabetay*, Bl. [4] **49**, 3 (1931).

[2]) Einige Verbesserungen bei der Darstellung dieser Säuren sind im experimentellen Teil beschrieben. Zum besseren Vergleich wurden auch die noch unbekannten Ester dargestellt.

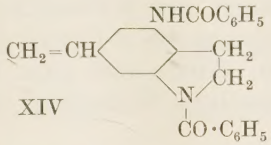
Esters auch besser vereinbar ist. Dass die Nitrogruppen in m-Stellung stehen, geht auch aus den Farbreaktionen des Reduktionsproduktes von X hervor, dessen Eigenschaften für ein m-Diamin sprechen.



XII



XIII

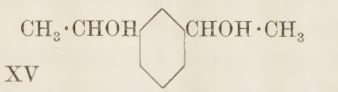


XIV

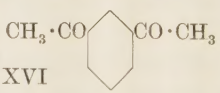
Durch Reduktion des Dinitro-p-phenylen-diäthylbromids (X) mit Zinn(II)-chlorid wurde eine farblose, leicht verharzende Base erhalten; sie gab ein Pikrat und mit salpetriger Säure anscheinend ein Nitrosamin, dürfte also ein sekundäres Amin sein. Isoliert wurde sie als Dibenzoylderivat, das direkt aus dem krystallisierten Amin-Zinn-Komplex darstellbar ist und in Nadeln von Smp. 293° krystallisiert. Einseitig ist der Ringschluss zum Indolin sicher eingetreten. Da die m-Stellung der Stickstoffatome einen zweiten Ringschluss ausschliesst und die Substanz bromfrei ist, halten wir Formel XIV für gut begründet. Weitere Synthesen sind im Gange, um durch andere Verteilung der Stickstoffatome beidseitige Ringschlüsse zu ermöglichen. Hierzu ist vor allem eine ergiebigere Synthese des Phenylen-diäthyl-alkohols auszuarbeiten.

II. Versuche mit m- und p-Diacetyl-benzol.

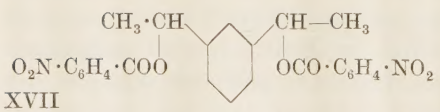
Das m-Diacetyl-benzol (XVI) wurde von *P. Ruggli* und *A. Staub*[1]) aus m-Phenylen-dipropiolsäure über die Isophtaloyl-di-essigsäure und deren Ketonspaltung dargestellt. *P. Ruggli* und *E. Gassenmeier*[2]) erhielten es aus Isophtalsäurechlorid über den Isophtaloyl-diacetessigester. Wir haben das m-Diacetyl-benzol (XVI) jetzt noch auf einem dritten Wege, nämlich aus dem entsprechenden sekundären Alkohol (XV)[3]) durch Oxydation mit Chromtrioxyd dargestellt.



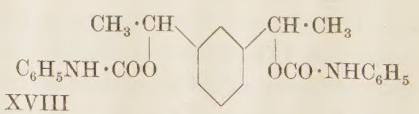
XV



XVI



XVII



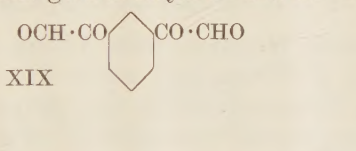
XVIII

[1]) Helv. **19**, 962 (1936). [2]) Helv. **22**, 496 (1933).

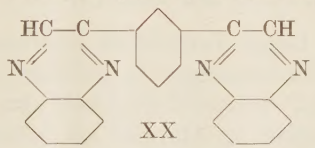
[3]) Erhalten aus Isophtalaldehyd und Methyl-magnesium-bromid nach *M. Déluchat*, C. r. **190**, 438 (1930); Ann. chim. [11] **1**, 181 (1934).

Wir beobachteten hierbei den sekundären Alkohol (XV) in der von *Déluchat* beschriebenen krystallinen Form (Smp. 98°), die wir durch ein Di-p-nitrobenzoat (XVII) und ein Di-(phenyl-urethan) (XVIII, mit 1 Mol Krystallbenzol) gekennzeichnet haben. Daneben erhielten wir noch ein Öl, in dem eine stereoisomere Form vorzuliegen scheint, die durch ein benzolfrei krystallisierendes Di-(phenyl-urethan) gekennzeichnet wurde. Solche Stereoisomere sind im Falle des 1,4-Bis-(α-oxybenzyl)-benzols von *A. Weissberger* und *H. Bach*[1]) näher untersucht worden. Auch die flüssige Form des Carbinols (XV) liess sich zu m-Diacetylbenzol oxydieren, so dass man präparativ auch das Gemisch oxydieren kann. Immerhin sind die Keton-Präparate nicht so rein und krystallisationsfähig wie bei Anwendung der Methode von *Ruggli* und *Staub*, sodass die Ausbeute (20% d. Th. bezogen auf Isophtalaldehyd) durch Wägung des Diacetylbenzol-dioxims bestimmt wurde.

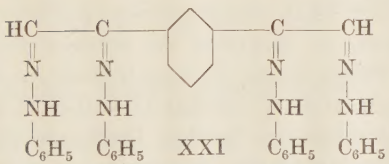
Wir haben versucht, das m-Diacetyl-benzol durch Oxydation mit Selendioxyd in das noch unbekannte m-Phenylen-di-glyoxal (XIX) überzuführen. Während die p-Verbindung auf diesem Wege als Hydrat leicht krystallisiert erhältlich ist[2]), wurden in der m-Reihe Lösungen erhalten, die je nach der Aufarbeitung ein gelbes, nicht destillierbares Öl (m-Phenylen-di-glyoxal) oder amorphe Polymerisate ergaben. Das m-Phenylen-di-glyoxal scheint also empfindlicher zu sein als die p-Verbindung; immerhin liess es sich aus den genannten Lösungen mit o-Phenylen-diamin in glatter Reaktion als krystallisiertes Di-chinoxalinderivat (XX) gewinnen. Mit Phenylhydrazin konnte ein gelbes krystallisiertes Di-osazon (XXI) erhalten werden.



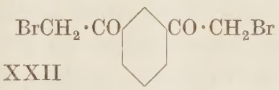
XIX



XX



XXI



XXII

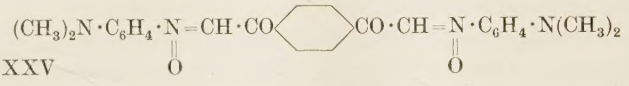
Durch Einwirkung von Brom auf m-Diacetyl-benzol wurde das Dibromderivat (XXII) erhalten, das sich nach verschiedenen Methoden in m-Phenylen-di-glyoxal überführen lassen sollte. Nach den obigen Erfahrungen zogen wir es jedoch vor, einen dieser Wege in der erfahrungsgemäss besser krystallisierenden p-Reihe zu versuchen, und zwar die Methode von *F. Kröhnke*[3]) über das Nitron.

[1]) B. **65**, 24 (1932).
[2]) *P. Ruggli* und *E. Gassenmeier*, Helv. **22**, 496 (1939).
[3]) B. **71**, 2583 (1938); vgl. auch *H. Reich* und *T. Reichstein*, Helv. **22**, 1129 (1939).

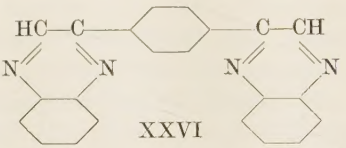
Aus p-Di-bromacetyl-benzol (XXIII) liess sich in glatter Reaktion eine Di-pyridiniumverbindung (XXIV) darstellen, welche mit 2 Mol p-Nitroso-dimethyl-anilin ein rotes Di-nitron (XXV) ergab. Letzteres liess sich nicht mit Essigsäure, wohl aber mit verdünnter Salzsäure hydrolysieren. Das neben Dimethylamino-phenylhydroxylamin zu erwartende p-Phenylen-di-glyoxal wurde hier nicht krystallisiert erhalten, sondern nur in Form des Chinoxalinderivates (XXVI) isoliert, das mit dem früher dargestellten[1]) identisch war.

XXIII

XXIV



XXV



XXVI

III. Versuche mit p-Phenylen-diacrylsäure.

Die leicht zugängliche p-Phenylen-diacrylsäure käme als Ausgangsmaterial für den unbekannten Phenylen-diacetaldehyd in Betracht, wenn der beiderseitige Abbau zum nächst niedrigeren Amin und dessen Hydrolyse nach folgendem Schema gelingt:

$$-CH=CH\cdot COOH \longrightarrow (-CH=CH\cdot NH_2) \longrightarrow -CH_2\cdot CH=NH \longrightarrow -CH_2\cdot CHO + NH_3$$

Der lange vergeblich bearbeitete *Hofmann*'sche Abbau des einfachen Zimtsäureamids gelang *A. R. Weerman*[2]) unter Berücksichtigung der Schwerlöslichkeit des Zimtsäureamids mit Hypochloritlauge, indem er Alkohol als Lösungsmittel verwendete. Wir fanden aber das über das Dichlorid (XXVII) dargestellte p-Phenylen-diacrylsäure-diamid (XXVIII) auch in Alkohol so schwer löslich, dass es für diesen Abbau nicht in Frage kam. Besser löslich — allerdings nur in hochsiedenden Lösungsmitteln — ist das Dianilid (XXIX) und das Di-p-toluidid (XXX); die letzteren beiden Derivate eignen sich wegen ihrer guten Krystallisation zur Charakterisierung der Säure.

XXVII $ClCO\cdot CH=CH\cdot C_6H_4\cdot CH=CH\cdot COCl$-p

XXVIII $H_2N\cdot CO\cdot CH=CH\cdot C_6H_4\cdot CH=CH\cdot CO\cdot NH_2$-p

XXIX $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH=CH\cdot C_6H_4\cdot CH=CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$-p

XXX $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH=CH\cdot C_6H_4\cdot CH=CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$-p

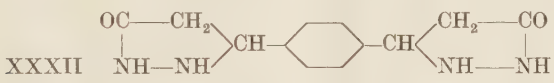
[1]) Helv. **22**, 506 (1939).

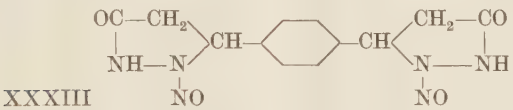
[2]) A. **401**, 6 (1913). Dieser Forscher konnte auch o-Nitrozimtsäure zu o-Nitrophenyl-acetaldehyd abbauen.

Wir stellten nun zum Abbau nach *Curtius* das Di-hydrazid (XXXI oder vielleicht XXXII) dar und erhielten bei seinem Umsatz mit salpetriger Säure einen gelben Körper, der aber nicht die Reaktionen des erwarteten Diazids (XXXIV) gab, da er beim Erhitzen nicht verpuffte und sich nicht unter Stickstoffentwicklung zu einem Di-isocyanat abbauen liess. Nach Analyse und Eigenschaften liegt vielmehr ein Nitrosamin vor, und zwar das p-Phenylen-di-(1-nitroso-pyrazolidon-3) der Formel XXXIII. Es ist also eine ähnliche Reaktion eingetreten, wie sie *E. Muckermann*[1]) beim Umsatz von Zimtsäure-hydrazid mit salpetriger Säure beobachtete. Entsprechend dieser Formel ist die Substanz in Ammoniak löslich.

Man kann in diesem Zusammenhang fragen, ob vielleicht schon das Dihydrazid eine Ringformel (XXXII) hat. Hierfür könnte man anführen, dass es nicht mit Benzaldehyd umgesetzt werden konnte und mit Acetessigester nur ein öliges Produkt gab[2]), doch verhielte es sich dann abweichend vom Hydrazid der Zimtsäure. Bei der m-Nitrozimtsäure erhielt *Th. Curtius*[3]) übrigens zwei Hydrazide mit den Schmelpunkten 139° und 198°, von denen das erstere mit salpetriger Säure ein Nitroso-pyrazolidon, das letztere aber ein echtes Azid gab, doch wurde aus den Reaktionen mit Benzaldehyd und Acetessigester für beide eine offene Struktur abgeleitet.

XXXI $H_2N{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}CH{=}CH{-}C_6H_4{-}CH{=}CH{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}NH_2$

XXXII 

XXXIII 

XXXIV $N_3{\cdot}CO{\cdot}CH{=}CH{-}C_6H_4{-}CH{=}CH{\cdot}CO{\cdot}N_3$

XXXV $CH_3OOC{\cdot}NH{\cdot}CH{=}CH{-}C_6H_4{-}CH{=}CH{-}NH{\cdot}COOCH_3$

Schliesslich haben wir aus dem Säurechlorid (XXVII) mit aktiviertem Natriumazid auch das wahre Diazid (XXXIV) darstellen können. Es liess sich unter Stickstoffentwicklung in kochendem Benzol abbauen und mit Methylalkohol in das (analysierte) Urethan des p-Phenylen-di-äthenylamins (XXXV) verwandeln. Doch konnte dieser Versuch nicht mit Sicherheit reproduziert werden,

[1]) J. pr. [2] **83**, 513 (1911).

[2]) *E. Muckermann* erhielt aus Zimtsäure-hydrazid ein Benzalderivat und mit Acetessigester gleichfalls ein krystallines Kondensationsprodukt, J. pr. [2] **83**, 513 (1911).

[3]) *Th. Curtius* und *P.A. Bleicher*, J. pr. [2] **107**, 86 (1924); *Th. Curtius* und *E. Kenngott*, J. pr. [2] **107**, 99 (1924).

sodass die Hydrolyse zum p-Phenylen-diacetaldehyd noch aussteht. Der direkte Abbau mit Stickstoffwasserstoffsäure nach *K. F. Schmidt*[1]), der bei der Zimtsäure zum Phenyl-acetaldehyd führt[2]), dürfte bei der p-Phenylen-diacrylsäure wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht anwendbar sein.

Experimenteller Teil.

p-Phenylen-β, β'-diäthylalkohol (I).

Die Darstellung des ω, ω'-Dibrom-p-xylols wurde unter geringer Abänderung der bekannten Vorschriften[3]) durch Bromierung von 500 g p-Xylol im Ölbad von 135 bis 140° unter Zutropfen von 1300 g Brom (85% der Theorie[4])) in 5—6 Stunden durchgeführt. Die dunkle Flüssigkeit wurde noch heiss durch vorsichtiges Evakuieren in einem mit Natronkalk gefüllten Exsikkator von Bromwasserstoff befreit und über Nacht im Vakuum belassen. Nach Absaugen der flüssigen Anteile (Xylol und Bromxylol) wurde der Rückstand durch Auskochen mit 500 cm³ Petroläther von Resten des Monobromxylols und höher bromierter Produkte befreit und aus einem halben Liter Benzol — oder noch besser aus Chloroform — umkrystallisiert. So erhielt man 385 g Dibrom-xylol direkt in reiner Form. Durch Ausfraktionieren der Filtrate können weitere 150 g gewonnen werden; Gesamtausbeute 43% der Theorie. Die flüssigen Anteile können wieder bromiert werden.

Die Überführung des Dibromxylols in p-Phenylen-di-acetonitril erfolgte nach *A. F. Titley*[5]). Das Produkt wurde nach *S. Sabetay*[6]) in p-Phenylen-di-essigsäure-diäthylester übergeführt.

Über die Reduktion des Esters zum p-Phenylen-diäthylalkohol (I) macht *S. Sabetay* nur kurze Angaben. Unsere Arbeitsweise war folgende: 40 g Natrium in haselnussgrossen blanken Stücken werden in einen mit Rührer und gutem Rückflusskühler versehenen Dreihalskolben von 1½ Liter gebracht. Nachdem der Kolben im Ölbad auf etwa 70° vorgewärmt ist, giesst man eine auf 80° vorgewärmte Lösung von 20 g reinem p-Phenylen-di-essigester in 400 g n-Butylalkohol[7]) hinzu. Darauf setzt man den Rührer in Gang und reguliert seine Geschwindigkeit so, dass die Reaktion nicht zu heftig wird. Die Flüssigkeit, welche alsbald zu sieden beginnt, wird auch weiter in lebhaftem Sieden erhalten, indem man innert einer halben Stunde die Ölbadtemperatur auf 140—150° steigert. Während dieser

---

[1]) D.R.P. 500435; C. **1930**, I. 1536.

[2]) *M. Oesterlin*, Z. angew. Ch. **45**, 536 (1932); vgl. auch *J. von Braun*, A. **490**, 126 (1931).

[3]) *E. F. J. Atkinson* und *J. F. Thorpe*, Soc. **91**, 1698 (1907); *A. F. Titley*, Soc. **1926**, 514; *H. Pohl*, J. pr. [2] **141**, 44 (1935); *P. Ruggli, B. B. Bussemaker* und *W. Müller*, Helv. **18**, 619 (1935).

[4]) Um die Bildung der schwerer abtrennbaren höher bromierten Substanzen einzuschränken.

[5]) Soc. **1926**, 514.

[6]) C. r. **192**, 1109 (1931); vgl. auch *P. Ruggli, B. B. Bussemaker* und *W. Müller*, Helv. **18**, 620 (1935).

[7]) Der käufliche n-Butylalkohol wurde durch 24-stündiges Kochen mit gebranntem Kalk, Dekantieren und Destillieren über 3 g Natrium pro Liter entwässert. Vgl. auch die Reinigungsmethode von *K. Ziegler* und *W. Hechelhammer*, A. **528**, 135 (1937).

Zeit löst sich das Natrium vollständig. Man lässt die braunrote klare Lösung sich auf 90° abkühlen und rührt schliesslich nach Zugabe von 100 cm³ Wasser noch 15 Minuten lang, um den nicht umgesetzten Anteil des Esters zu verseifen.

Nachdem man den Butylalkohol durch Destillation mit Wasserdampf entfernt hat, wird die alkalisch-wässrige Lösung über Nacht mit Äther extrahiert[1]), der Äther mit Natriumsulfat getrocknet und bis auf 20 cm³ abdestilliert. Beim Stehen im Eisschrank krystallisieren bald 6,5 g p-Phenylen-diäthylalkohol in weissen Blättchen aus; ein weiterer Anteil (1,5 g) wird erst nach wochenlangem Stehen fest. Gesamtausbeute 8 g oder 60 % der Theorie, Smp. 85—86°. Zur Darstellung der weiter beschriebenen Halogenide kann auch der Ätherrückstand in öliger Form verwendet werden.

Ester des p-Phenylen-diäthylalkohols.

Di-acetat (II). 0,7 g p-Phenylen-diäthylalkohol werden in 5 cm³ über Kaliumhydroxyd destilliertem Pyridin gelöst und unter Kühlung mit Leitungswasser mit 1,5 g Acetylchlorid versetzt. Nach Stehen über Nacht giesst man in 50 cm³ Eiswasser und äthert aus. Der Äther wird nach Waschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser mit Calciumchlorid getrocknet. Er hinterlässt beim Abdestillieren ein Öl, das im Eisschrank vollständig krystallisiert; Ausbeute 1 g oder 95 % der Theorie. Nach Umkrystallisieren aus Äther unter Zusatz von Petroläther erhält man weisse Nadeln vom Smp. 64—65°, leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, gut löslich in Alkohol, weniger in Petroläther.

5,340 mg Subst. gaben 13,185 mg CO_2 und 3,480 mg H_2O

$C_{14}H_{18}O_4$	Ber. C 67,16	H 7,25%
	Gef. „ 67,34	„ 7,29%

Dassselbe Produkt wurde auch durch 8-stündiges Erhitzen des p-Phenylen-diäthylalkohols mit Eisessig-Chlorwasserstoff im Rohr auf 100° erhalten, doch ist die obige Darstellungsmethode vorzuziehen.

Di-benzoat (III). 0,5 g p-Phenylen-diäthylalkohol werden in 5 cm³ absolutem Pyridin gelöst und unter Kühlung tropfenweise mit 1,5 g Benzoylchlorid versetzt. Man erwärmt schliesslich 15 Minuten auf dem Wasserbad und giesst die Masse, aus der sich ein Teil des Dibenzoats schon ausgeschieden hat, nach Erkalten in 50 cm³ Eiswasser. Der abgesaugte Niederschlag wird durch Verreiben mit Natriumhydrogencarbonatlösung von Benzoesäure befreit, mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert. Aus Alkohol krystallisiert die Substanz in Blättchen mit treppenartig gestuften Rändern vom

[1]) Aus der verbleibenden alkalisch-wässerigen Lösung kann durch Zusatz von Eis und Salzsäure p-Phenylen-di-essigsäure gefällt werden. Sie muss durch zweimaliges Auflösen in Sodalösung, Aufkochen mit Tierkohle und Ansäuern gereinigt werden, worauf sie wieder verestert und einem neuen Reduktionsansatz beigegeben wird.

Smp. 136—137°. Sie ist gut löslich in Dioxan, mässig in Benzol oder Alkohol, schwer löslich in Äther und Petroläther.

4,881 mg Subst. gaben 13,885 mg CO_2 und 2,640 mg H_2O

$C_{24}H_{22}O_4$ Ber. C 76,98 H 5,93%
Gef. „ 77,31 „ 6,05%

Di-p-nitrobenzoat (IV), analog aus 0,5 g Di-alkohol und 1,5 g p-Nitro-benzoylchlorid in 5 cm³ absolutem Pyridin. Blassgelbe Krystalle aus Benzol, Smp. 172—173°, löslich in Dioxan, Benzol und Alkohol, sehr schwer löslich in Äther und Petroläther.

3,090 mg Subst. gaben 0,160 cm³ N_2 (18,5°, 759 mm)

$C_{24}H_{20}O_8N_2$ Ber. N 6,06 Gef. N 6,06%

Di-(phenyl-urethan) (V). 0,5 g p-Phenylen-diäthylalkohol wurden mit 0,7 g Phenyl-isocyanat im weiten Reagensglas mit Calciumchloridrohr 2 Stunden auf 130—140° erwärmt, wobei sich ein weisser krystalliner Körper abschied. Nach Erkalten wurde dieser mit Benzol verrieben und abgesaugt. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Dioxan erhielt man Prismen vom Smp. 212—213°, schwer löslich in Äther und Petroläther, auch ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol. Besser löslich in Chloroform und Essigester, am besten in Dioxan.

4,775 mg Subst. gaben 0,294 cm³ N_2 (21°, 742 mm)

$C_{24}H_{24}O_4N_2$ Ber. N 6,93 Gef. N 6,98%

p-Phenylen-di-äthylhalogenide.

p-Phenylen-di-äthylchlorid (VI). 1 g p-Phenylen-di-äthylalkohol wurde mit 10 cm³ konz. Salzsäure ($d = 1{,}19$) im Rohr 8 Stunden auf 100° erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde ausgeäthert, der Äther mit Hydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und abdestilliert. Das verbleibende Öl krystallisierte in Eis-Kochsalzmischung in langen weissen Nadeln, die aus Äther unter Zusatz von Petroläther umkrystallisiert wurden. Smp. 46—47°, Ausbeute 0,8 g oder 65 % der Theorie. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, gut löslich in Alkohol, schwer löslich in Petroläther.

5,560 mg Subst. gaben 12,075 mg CO_2 und 2,980 mg H_2O
17,412 mg Subst. gaben 24,530 mg AgCl

$C_{10}H_{12}Cl_2$ Ber. C 59,11 H 5,96 Cl 34,93%
Gef. „ 59,25 „ 6,00 „ 34,85%

p-Phenylen-di-äthylbromid (VII). 1,5 g p-Phenylen-diäthylalkohol wird mit 40 g mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig 8 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Beim Erkalten krystallisieren schöne lange Nadeln; man giesst in eine Mischung von Eis und Sodalösung und krystallisiert den Niederschlag aus Äther-Petroläther um. Ausbeute 2,5 g (93 % der Theorie); weisse Nadeln vom Smp. 72—73°. Das Bromid zeichnet sich durch besonders gute Krystallisation aus. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther, mässig in Petroläther oder Eisessig.

Dunkle oder verharzte Produkte lassen sich sehr gut durch Umlösen aus der fünffachen Menge Petroläther reinigen. Die Harze bleiben ungelöst und werden abfiltriert.

16,886 mg Subst. gaben 21,670 mg AgBr
$C_{10}H_{12}Br_2$ Ber. Br 54,75 Gef. Br 54,59%

p-Phenylen-di-äthyljodid (VIII). 1,1 g des soeben beschriebenen Bromids wurden mit 20 cm³ einer 15-proz. Lösung von Natriumjodid in Aceton 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Abfiltrieren des Natriumbromids wurde das Aceton abdestilliert und der Rückstand nach Zusatz von wenig Wasser ausgeäthert. Der mit Wasser gewaschene und mit Calciumchlorid getrocknete Äther hinterliess eine bräunliche Krystallmasse, die nach Umkrystallisieren aus Äther 1,25 g (86 % der Theorie) weisse Prismen vom Smp. 110—111° ergab. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, löslich in Alkohol und Petroläther. Das Präparat färbt sich nach einem Tage gelb.

4,415 mg Subst. gaben 5,075 mg CO_2 und 1,120 mg H_2O
15,130 mg Subst. gaben 18,395 mg AgJ
$C_{10}H_{12}J_2$ Ber. C 31,10 H 3,14 J 65,79%
Gef. „ 31,35 „ 2,84 „ 65,72%

Dinitro-p-phenylen-di-äthylbromid (X).

In eine Lösung von 12 g Kaliumnitrat in 50 cm³ konz. Schwefelsäure werden unter Rühren und Kühlung mit Eis-Kochsalz allmählich 3 g p-Phenylen-di-äthylbromid eingetragen. Nach einiger Zeit wird die Substanz braun und ölig, worauf sich ein heller krystalliner Körper abzuscheiden beginnt. Man rührt bei Zimmertemperatur über Nacht weiter und giesst in die zehnfache Menge Eiswasser, worauf man den ausgeschiedenen Dinitrokörper aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1,4 g oder 36 % der Theorie. Hellgelbe Krystalle vom Smp. 122° bis 123°, leicht löslich in den üblichen Mitteln.

7,100 mg Subst. gaben 0,460 cm³ N_2 (19°, 743 mm)
9,528 mg Subst. gaben 9,390 mg AgBr
$C_{10}H_{10}O_4N_2Br_2$ Ber. N 7,33 Br 41,84–
Gef. „ 7,40 „ 41,95%

Oxydation des Dinitro-p-phenylen-di-äthylbromids.

0,5 g Substanz wurden mit 10 cm³ Salpetersäure (d = 1,52) 12 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, dann mit Wasser auf das Zehnfache verdünnt und die klare Lösung auf etwa 3 cm³ eingedampft, worauf sich die entstandene Säure ausschied. Zwecks besserer Filtration wurde die freie Salpetersäure mit fester Soda teilweise abgestumpft und die abgesaugten Krystalle aus Wasser umkrystallisiert. Blassgelbe Krystalle vom Zersetzungspunkt 290—292°, Ausbeute 0,18 g oder 50% der Theorie[1]).

2,807 mg Subst. gaben 0,255 cm³ N_2 (13,5°, 746 mm)
$C_9H_6O_8N_2$ Ber. N 10,38% Gef. N 10,63%

[1]) Dieselbe Säure wurde auch durch 12-stündiges Erhitzen des Dinitro-p-phenylen-diäthylbromids mit der 20-fachen Menge rauchender Salpetersäure im Rohr bei 160 -170° erhalten, was die schwere Angreifbarkeit dieser Säure beweist. Präparativ ist obige Methode vorzuziehen.

Decarboxylierungsversuche mit Chinolin und Kupferpulver ergaben mit den kleinen zur Verfügung stehenden Mengen keine reine Substanz. Erhitzen des Bariumsalzes mit Bariumhydroxyd führte bei stärkerem Erhitzen zur Verpuffung. Bei weiteren Versuchen wurden 3 g geglühter Natronkalk mit 0,2 g Säure gemischt und im Kohlendioxydstrom in einem Mikroverbrennungsrohr vorsichtig erhitzt; nur einmal sublimierten geringe Mengen Nadeln vom Smp. 87—89°; in der Regel trat auch hier Verpuffung ein.

Dimethyl-ester. Eine Lösung von 200 mg Säure in 5 cm³ Äther wurde mit überschüssiger Diazomethanlösung versetzt. Unter Stickstoffentwicklung schied sich der Ester krystallin aus; nach teilweisem Verdunsten betrug die Ausbeute 200 mg. Schmelzpunkt nach zweimaligem Umlösen aus Äther oder Methanol 142—143°.

5,104; 3,367 mg Subst. gaben 8,16; 5,395 mg CO_2 und 1,485; 0,885 mg H_2O
3,900; 3,062 mg Subst. gaben 0,319; 0,247 cm³ N_2 (15,5°, 736 mm; 14°, 746 mm)

$C_{11}H_{10}O_8N_2$ Ber. C 44,29 H 3,38 N 9,40%
Gef. „ 43,60; 43,70 „ 3,26; 2,94 „ 9,37; 9,42%

Die Zahlen stimmen am besten auf den Dimethylester einer Dinitrobenzol-essigsäure-carbonsäure (XIII). Ein Dinitro-terephtalsäure-ester würde erfordern C 42,24 H 2,84 und N 9,86%. Die Zahlen weisen also auf die um eine CH_2-Gruppe reichere Formel hin.

Nitrierung des p-Phenylen-di-äthylalkohols (als Acetat II); Dinitro-p-phenylen-di-äthylalkohol-dibenzoat. $(NO_2)_2C_6H_2(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OCOC_6H_5)_2$[1]).

1,1 g p-Phenylen-di-äthylalkohol wurden in 6 cm³ Essigsäure-anhydrid unter Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst und unter Eiskühlung mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Ohne das ausgeschiedene Di-acetat zu isolieren, wurde nach Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur die Reaktionsmischung in eine mit Eis gekühlte Mischung von 2,5 cm³ Salpetersäure (d = 1,52) und 3 cm³ Essigsäure-anhydrid eingetropft. Nach halbstündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde in 50 cm³ Eiswasser gegossen und der gelbe halbfeste Körper in Äther aufgenommen.

Der Ätherrückstand wurde zur Verseifung mit 20 cm³ 2-proz. methylalkoholischer Salzsäure 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, nach Abdampfen mit einigen cm³ Wasser versetzt und ausgeäthert. Da das verseifte Produkt nur in Kältemischung vorübergehend krystallisierte, wurde es in 10 cm³ Pyridin mit 2 cm³ Benzoylchlorid versetzt, nach einstündigem Stehen in gekühlte verdünnte Salzsäure eingetragen und ausgeäthert. Der mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Sodalösung gewaschene Äther wurde getrocknet und abdestilliert. Der krystallisierende Anteil des Rückstandes (0,5 g) zeigte nach dreimaligem Umlösen aus Benzol den Smp. 157—158°.

6,148 mg Subst. gaben 0,315 cm³ N_2 (17°, 739 mm)

$C_{24}H_{20}O_8N_2$ Ber. N 6,03 Gef. N 5,85%

Da auch hier zwei Nitrogruppen eingetreten waren, wurde der Versuch nicht wiederholt.

1-Benzoyl-4-benzoylamino-6-vinyl-indolin (XIV?).

0,5 g Dinitro-phenylen-di-äthylbromid wurden unter Eiskühlung mit 6 cm³ Zinn(II)-chlorid-Lösung[2]) versetzt und dann bei Zimmertemperatur unter öfterem Umrühren einen Tag stehen gelassen, wobei sich der grösste Teil der Substanz löste. Nach nochmaligem Zusatz von 2 cm³ Zinn(II)-chlorid-Lösung wurde wieder 24 Stunden stehen gelassen, darauf 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und das beim

[1]) Die Nitrogruppen stehen wahrscheinlich in m-Stellung zueinander.

[2]) Die Stammlösung wurde aus 15 g Zinn(II)-chlorid und 25 cm³ Eisessig unter Einleiten von Chlorwasserstoff dargestellt.

Erkalten krystallisierende Zinn-Komplexsalz abgesaugt. Es wurde nach Waschen mit Eisessig, Alkohol und Äther mit 1 cm³ Benzoylchlorid verrührt und unter Eiskühlung vorsichtig mit überschüssiger 20-proz. Natronlauge versetzt. Der abgesaugte Niederschlag wurde mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Smp. 293—294°.

5,116 mg Subst. gaben 14,745 mg CO_2 und 2,590 mg H_2O
3,245 mg Subst. gaben 0,210 cm³ N_2 (21°, 761 mm)

$C_{24}H_{20}O_2N_2$ Ber. C 78,22 H 5,48 N 7,61%
Gef. „ 78,60 „ 5,67 „ 7,52%

Es wurde auch versucht, den Zinnkomplex ohne Benzoylierung mit Natronlauge zu zerlegen und den weissen Niederschlag (freie Base) in Äther aufzunehmen. Der Ätherrückstand verharzte teilweise, gab aber mit alkoholischer Pikrinsäure ein dunkelgelbes Pikrat.

Die Reduktion des Dinitro-phenylen-di-äthylbromids (X) wurde mit 0,1 g Substanz auch katalytisch mit *Raney*-Nickel in Dioxan oder Alkohol-Essigester ausgeführt. Die Lösungen blieben beim Verdünnen mit Wasser klar, enthielten also wohl das Hydrobromid der Base. Sie färbten sich in einigen Stunden dunkel und wurden daher sofort zu einigen Reaktionen benutzt.

Reaktionen der Base. Die 10-proz. Lösung der freien Base (ebenso die wässerige Lösung des Zinn-Komplexsalzes) gaben mit Phenanthrenchinon in Dioxan beim Erwärmen mit etwas Eisessig keine Fällung, sondern nur Dunkelfärbung. Es liegt also kein o-Diamin vor.

Die salzsaure Lösung des freien Diamins oder des Zinn-Komplexsalzes wurde mit einigen Tropfen Eisen(III)-chlorid versetzt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Ausbleiben einer Farbstoffbildung spricht gegen ein p-Diamin.

Versetzt man die Lösung der Base in Dioxan-Wasser mit Diazobenzolchlorid, so entsteht ein rotbrauner Farbstoff (Chrysoidin-Reaktion). Erhitzt man das Zinn-Komplexsalz mit Zinkchlorid-Oxalsäure-Glycerin nach *A. Albert*[1]) auf 160°, so tritt eine grüne Fluoreszenz auf (Acridin-Farbstoff). Die beiden letzteren Reaktionen sprechen für das Vorliegen eines m-Diamins.

Darstellung der isomeren Dinitro-terephtalsäuren.

1,4-Xylol wurde nach *Noelting* und *Geismann*[2]) nitriert. Ein Teil des Produktes wurde durch Zerstörung der 2,3-Dinitro-Verbindung nach *Noelting* und *Thesmar*[3]) auf 2,6-Dinitro-1,4-xylol verarbeitet. Ein anderer Teil ergab durch fraktionierte Krystallisation 2,3-Dinitro-1,4-xylol.

Die Oxydation des 2,6-Dinitro-1,4-xylols zu 2,6-Dinitro-terephtalsäure haben wir nicht nur mit Salpetersäure[4]), sondern zweckmässiger mit Chromtrioxyd in konz. Schwefelsäure[5]) ausgeführt. 1 g 2,6-Dinitro-1,4-xylol wurden in 8 cm³ konz. Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst und unter Rühren langsam zu einer Suspension von 2,5 g Chromtrioxyd in 4 cm³ konz. Schwefelsäure zugetropft, wobei die Temperatur durch Eiskühlung unter 20° gehalten wurde. Nach weiterem halbstündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde auf die 5-fache Menge Eis gegossen und der Niederschlag abfiltriert, Ausbeute 0,8 g. Durch Behandeln mit Sodalösung wurden 0,2 g ungelöstes Ausgangsmaterial abgetrennt und aus dem Filtrat die Säure wieder ausgefällt. Sie war nach ihrem sehr unscharfen Schmelzpunkt ein Gemisch; durch 4-maliges Umlösen aus Wasser, wobei jedesmal die erste schwerlösliche Fraktion (offenbar ein Gemisch von Dinitro-toluylsäuren)

[1]) Soc. **1939**, 920. [2]) B. **19**, 144 (1884). [3]) B. **35**, 641 (1902).
[4]) *H. Häussermann* und *E. Mertz*, B. **26**, 2983 (1893).
[5]) Vgl. *P. Ruggli* und *H. Reichwein*, Helv. **20**, 907 (1937), sowie *P. Ruggli* und *O. Schmid*, Helv. **18**, 247 (1935).

verworfen wurde, liessen sich aus den leichter löslichen Fraktionen 0,3 g 2,6-Dinitroterephtalsäure vom Smp. 246—251° (Lit. 255°) gewinnen. Die noch nicht ganz reine Säure wurde mit Diazomethan verestert; der aus Methanol umgelöste Dimethylester schmolz bei 139—141°, schwach gelbe Prismen.

$C_{10}H_8O_8N_2$ Ber. N 9,86 Gef. N 10,03%

Die Esterpräparate verschiedener Darstellung waren identisch; mit dem Ester der zu prüfenden Säure (Dinitro-benzol-essigsäure-carbonsäure-dimethylester vom Smp. 142 bis 143°) gaben sie eine Schmelzpunktserniedrigung (Mischsmp. 120—130°).

Zur Darstellung von 2,5-Dinitro-terephtalsäure wurde zunächst aus o-Nitro-p-toluidin nach *St. v. Niementowski* und *Br. Rozanski*[1]) über die Diazoverbindung das o-Nitro-p-toluylsäure-nitril und durch dessen Verseifung die o-Nitro-p-toluylsäure dargestellt, letztere nach *A. Claus* und *J. Joachim*[2]) nitriert und ein Gemisch von 2,3- und 2,5-Dinitro-toluylsäure erhalten, die nach Angabe der letzteren Autoren getrennt wurde. Die Oxydation der beiden einzelnen Säuren nach *Häussermann* und *Mertz* ergab die bereits oben erwähnte 2,3-Dinitro-terephtalsäure und anderseits die 2,5-Dinitro-terephtalsäure. Letztere wurde mit Diazomethan verestert. Schmelzpunkt des Dimethylesters 169—171°.

$C_{10}H_8O_8N_2$ Ber. N 9,86 Gef. N 9,98%

Der Dimethylester der 2,3-Dinitro-terephtalsäure (nach diesem oder dem vorigen Verfahren erhalten) zeigte den Smp. 173—174°.

$C_{10}H_8O_8N_2$ Ber. N 9,86 Gef. N 10,23%

m-Phenylen-α, α'-di-äthylalkohol (XV).

Die Darstellung erfolgte nach M. *Déluchat*[3]) durch Einleiten von Methylbromid, das mit konz. Schwefelsäure getrocknet ist, in 200 cm³ Äther, der 10 g Magnesiumspähne enthielt, welche mit einigen Jodkrystallen und einigen Kubikzentimetern Methyljodid aktiviert waren. Nach Lösung des Magnesiums wurden 10 g Isophtalaldehyd in 450 cm³ Äther unter Rühren zugetropft und am andern Tag mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure zerlegt. Der Äther wurde abgetrennt, die wässrige Schicht noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt und der Äther nach Waschen mit Sodalösung und Trocknen über Natriumsulfat zum grössten Teil abdestilliert. Beim Stehen über Nacht im Eisschrank krystallisierte ein Teil und ergab nach Umkrystallisieren 2,5 g vom Smp. 97—98°. Nach vollständigem Abdestillieren des Äthers blieben 3,5 g eines nicht krystallisierenden hellgelben Öls; Gesamtausbeute 49% der Theorie.

Di-p-nitrobenzoat (XVII). 0,3 g Substanz vom Smp. 97—98° wurden mit 1 g p-Nitrobenzoylchlorid und 5 cm³ absolutem Pyridin eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Erkalten wurde in 50 cm³ eisgekühlte verdünnte Salzsäure gegossen und nach kurzem Stehen abgesaugt, mit verdünnter Sodalösung verrieben und mit Wasser gewaschen. Schwer löslich in Alkohol, besser löslich in Benzol, aus dem die Substanz in Prismen krystallisiert. Smp. 145—148°.

$C_{24}H_{20}O_8N_2$ Ber. N 6,03 Gef. N 5,87%

Di-(phenyl-urethan) (XVIII). 0,5 g krystallisierte Substanz wurde mit 0,7 g Phenylisocyanat über Nacht stehen gelassen und hierauf 7 Stunden auf 110° erwärmt. Nach Erkalten wurde die feste Masse mit wenig Benzol verrieben, die abgesaugten Kry-

[1]) B. **21**, 1535, 1992 (1888); B. **22**, 2675 (1889).

[2]) A. **266**, 209 (1892).

[3]) C. r. **190**, 438 (1930); Ann. chim. [11] **1**, 181 (1934).

stalle in 15 cm³ heissem Benzol gelöst und von wenig Diphenyl-harnstoff abfiltriert. Es krystallisierten 1,1 g Di-(phenyl-urethan), Smp. 103–106° unter schwacher Gasentwicklung. Beim Erhitzen im Reagensglas ist Geruch nach Benzol wahrnehmbar, auch die Analyse weist auf einen Gehalt von 1 Mol Krystallbenzol hin.

$C_{24}H_{24}O_4N_2$, C_6H_6 Ber. C 74,65 H 6,27 N 5,80%
Gef. „ 74,43 „ 6,35 „ 6,07%

Di-(phenyl-urethan) der öligen Form. 0,8 g des öligen Anteils wurden mit 1,2 g Phenylisocyanat 7 Stunden auf 110° erwärmt und wie oben aufgearbeitet. Nach fünfmaligem Umlösen aus Benzol lag der Schmelzpunkt bei 135—137°.

$C_{24}H_{24}O_4N_2$ Ber. C 71,25 H 5,98 N 6,93%
Gef. „ 71,86 „ 6,00 „ 6,52%

Oxydation zu m-Di-acetylbenzol (XVI).

2 g m-Phenylen-α,α'-diäthylalkohol wurden in 20 cm³ über Chromtrioxyd destilliertem Eisessig gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 1,6 g Chromtrioxyd in 1,5 cm³ Wasser und 10 cm³ Eisessig versetzt, sodass die Temperatur nicht über 20° stieg. Nachdem die Lösung in weiteren 15 Minuten rein grün geworden war, wurde sie mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die weitere Aufarbeitung geschah wie bei den früheren Synthesen. Das Destillat krystallisierte nur teilweise. Deshalb wurde der Rest in das früher beschriebene Dioxim vom Smp. 204° übergeführt. Die Ausbeute bei der Oxydation beträgt etwa 41%.

ω,ω'-Dibrom-m-diacetylbenzol (XXII).

0,5 g m-Diacetylbenzol wurden in 2 cm³ kochendem Chloroform gelöst und unter starker Belichtung eine Lösung von 1,4 g Brom in 5 cm³ Chloroform hinzugetropft. Die Entfärbung trat anfangs augenblicklich ein; zum Schluss verlief sie langsam. Nach Abdestillieren des Chloroforms wurde der ölige Rückstand im Vakuum über Natronkalk über Nacht krystallinisch. Nach Waschen mit Äther wurde er aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert und zeigte den Smp. 90—92°. Gut löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther.

4,865 mg Subst. gaben 5,665 g AgBr
$C_8H_8O_2Br_2$ Ber. Br 49,96 Gef. Br 49,55%

Lösung von m-Phenylen-diglyoxal (XIX).

Man löst 2 g Selendioxyd in 2 cm³ Wasser, gibt 8 cm³ Dioxan hinzu und erhitzt nach Eintragen von 1 g m-Diacetylbenzol 5 Stunden zum Sieden. Die anfangs fast farblose Lösung wird sogleich rot und scheidet alsbald schwarzes Selen ab. Man filtriert heiss und fällt das überschüssige Selendioxyd durch kurzes Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Kälte. Das nunmehr gelbe Filtrat soll sich beim Stehen oder Erwärmen nicht mehr rot färben. Beim Abdestillieren bleibt ein gelbes Öl, das zur Darstellung der Derivate benutzt wurde.

Di-chinoxalinderivat (XX).

1 g rohes Phenylen-diglyoxal in 5 cm³ Dioxan wurde mit einer Lösung von 3 g o-Phenylendiamin in 20 cm³ Alkohol versetzt. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde der krystalline Niederschlag abgesaugt, durch Auskochen mit wenig Alkohol von überschüssigem Phenylendiamin befreit und aus Dioxan umkrystallisiert. Ausbeute 1,3 g sehr feine verfilzte Nadeln vom Smp.202—203°, schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leichter in heissem Alkohol, am besten löslich in Dioxan.

5,505 mg Subst. gaben 15,945 mg CO_2 und 2,090 mg H_2O
2,908 mg Subst. gaben 0,431 cm³ N_2 (21,5°, 748 mm)
$C_{22}H_{14}N_4$ Ber. C 79,02 H 4,22 N 16,91%
Gef. „ 78,99 „ 4,24 „ 16,78%

Di-osazon (Tetra-phenylhydrazon XXI).

0,5 g rohes m-Phenylen-diglyoxal wurden mit 1,5 g Phenylhydrazin in 5 cm³ 80-proz. Essigsäure versetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung färbte sich rot und schied einen gelben krystallinen Körper ab. Nach Umkrystallisieren aus Dioxan bestand er aus sehr feinen gelben verfilzten Nadeln vom Smp. 164—165° unter Gasentwicklung. Die Substanz ist löslich in Dioxan, mässig in Eisessig, schwer in Chloroform, Benzol und Alkohol. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wurde beobachtet, dass das entweichende Gas sich wieder kondensiert und offenbar Krystalldioxan ist, was auch aus der Analyse hervorgeht.

4,992 mg Subst. gaben 13,140 mg CO_2 und 2,660 mg H_2O
2,236 mg Subst. gaben 0,355 cm³ N_2 (22°, 757 mm)
2,299 mg Subst. gaben 0,377 cm³ N_2 (24°, 742 mm)
$C_{34}H_{30}N_8$, $C_4H_8O_2$ Ber. C 71,44 H 6,00 N 17,56%
Gef. „ 71,78 „ 5,96 „ 18,28; 18,20%

Mit Anilin gab das m-Phenylen-diglyoxal in Dioxanlösung nach Erwärmen und Verdünnen mit Alkohol einen gelben Körper, der nach viermaligem Umfällen aus Dioxan mit Alkohol bei 180—190° sinterte und dann allmählich verkohlte. Nach der Analyse scheint keine einheitliche Verbindung vorzuliegen.

Di-pyridiniumsalz des ω, ω'-Dibrom-p-diacetyl-benzols (XXIV).

1 g Dibrom-p-diacetyl-benzol[1]) (XXIII) wird mit 15 cm³ absolutem Pyridin verrührt, wobei sich ein flockiger Niederschlag abscheidet. Man erwärmt $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbad, gibt 10 cm³ Benzol zu und erwärmt eine weitere Viertelstunde. Das Produkt ist zur Weiterverarbeitung genügend rein, die Ausbeute ist quantitativ. Es lässt sich aus Dioxan unter vorsichtigem Zusatz von Wasser umkrystallisieren. In reinem Wasser ist es sehr leicht, in Dioxan schwer löslich.

[1]) *P. Ruggli* und *E. Gassenmeier*, Helv. **22**, 503 (1939).

6,841 mg Subst. gaben 0,336 cm³ N_2 (19°, 733 mm)
$C_{20}H_{18}O_2N_2Br_2$ Ber. N 5,86 Gef. N 5,55%

Mit Perchlorsäure erhält man ein in Nadeln krystallisierendes, in Wasser schwer lösliches Perchlorat.

Nitron (XXV).

0,8 g Di-pyridiniumsalz werden in 40 cm³ 75-proz. Alkohol gelöst und nach Kühlen auf 0° mit einer alkoholischen Lösung von 0,5 g p-Nitroso-dimethylanilin versetzt. Hierauf gibt man die berechnete Menge (2 Mol) n. Natronlauge hinzu, wobei sich die grünlichbraune Lösung tiefrot färbt. Nach 3-stündigem Stehen unter Eiskühlung verdünnt man allmählich mit einem halben Liter Wasser und lässt über Nacht stehen, wobei sich ein rotes mikrokrystallines Pulver absetzt. Es wird abgesaugt und mit Wasser und Alkohol gewaschen, Ausbeute 0,5 g oder 65% der Theorie.

Das Nitron ist fast unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in Alkohol, etwas besser in Dioxan. Da es durch Umkrystallisieren schwer zu reinigen ist, wurde es mit etwas Dioxan ausgekocht, wodurch die Farbe heller wurde; Zersetzungspunkt 132—134°.

4,998 mg Subst. gaben 12,395 mg CO_2 und 2,630 mg H_2O
4,045 mg Subst. gaben 0,424 cm³ N_2 (17,5°, 741 mm)
$C_{26}H_{26}O_4N_4$ Ber. C 68,09 H 5,72 N 12,23%
Gef. „ 67,63 „ 5,89 „ 12,29%

Spaltung des Nitrons. Di-chinoxalinderivat des p-Phenylen-diglyoxals (XXVI).

0,3 g Nitron wurden in 15 cm³ Dioxan aufgeschlämmt und tropfenweise mit alkoholischer 2-n. Salzsäure versetzt, bis die Lösung gelb geworden war. Hierauf gab man 0,5 g o-Phenylendiamin in 5 cm³ Alkohol zu, erwärmte eine halbe Stunde auf dem Wasserbad und neutralisierte während dieser Zeit allmählich mit Natriumcarbonatlösung. Nach Erkalten wurde mit Salzsäure schwach angesäuert, abgesaugt und aus Dioxan umkrystallisiert; Smp. 260° bis 262°. Die Mischprobe mit einem von *Ruggli* und *Gassenmeier* dargestellten Präparat zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Mit Eisessig oder verdünnter Essigsäure liess sich das rote Nitron nicht spalten.

p-Phenylen-diacrylsäure und Derivate.

Die Säure wurde von *W. Löw*[1]) aus Terephtalaldehyd nach der *Perkin*'schen Methode, von *L. Ruzicka, J. L. Buijs* und *M. Stoll*[2]) unter Verwendung von Malonsäure nach

[1]) *W. Löw*, A. **231**, 377 (1885); *F. Ephraim*, B. **34**, 2784 (1901); vgl. auch *H. Pohl*, J. pr. [2] **141**, 44 (1935).
[2]) Helv. **15**, 1222 (1932).

S. Dutt[1]) dargestellt. Wir benutzten gleichfalls das letztere Verfahren unter Verwendung der in der m-Reihe[2]) ausprobierten Mengen. 15 g Terephtalaldehyd wurden mit 27 g Malonsäure und 42 cm³ Pyridin, das mit einigen Tropfen Piperidin versetzt ist, 2 Stunden auf 45—50° und dann weitere 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach etwa 10 Minuten ging der Aldehyd in Lösung und die Kohlendioxydentwicklung setzte ein. Schliesslich schied sich die Säure zum grössten Teil ab. Die Masse wurde in einen halben Liter Wasser gegossen und mit verdünnter Salzsäure bis zum Verschwinden des Pyridingeruches versetzt. Das Rohprodukt wurde nach Absaugen, Waschen und Trocknen im Vakuum auf dem Wasserbad mit 350 cm³ Eisessig ausgekocht. Ausbeute 20 g oder 82% der Theorie. Zersetzungspunkt oberhalb 360°.

Dichlorid (XXVII).

5 g p-Phenylen-diacrylsäure werden mit 15 cm³ Thionylchlorid 4—5 Stunden zum Sieden erhitzt, worauf man das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abdestilliert, den Rückstand in heissem wasserfreiem Benzol aufnimmt und filtriert. Das beim Erkalten krystallisierende Säurechlorid wird im Vakuum über Paraffin von Benzolresten befreit; Ausbeute 5,5 g oder 94% der Theorie. Verfilzte Nadeln vom Smp. 170—171°, gut löslich in Benzol und Chloroform, weniger in Äther, schwer löslich in Petroläther.

4,338 mg Subst. gaben 4,794 mg AgCl

$C_{12}H_8O_2Cl_2$ Ber. Cl 27,81 Gef. Cl 27,34%

Diamid (XXVIII).

In die benzolische Lösung von 1 g Säurechlorid wird Ammoniak eingeleitet und der abgesaugte Niederschlag mit kaltem Wasser von Ammoniumchlorid befreit. Das verbleibende Diamid wird aus Eisessig umkrystallisiert; Ausbeute 0,75 g oder 90% der Theorie, Smp. ca. 315°. Ein wiederholtes Umkrystallisieren ist nicht zu empfehlen, da in diesem Falle der sinkende Schmelzpunkt auf eine geringe Spaltung hinweist. Hingegen stieg der Schmelzpunkt nach Verreiben mit verdünnter Sodalösung und Waschen mit Wasser und Alkohol auf 320° (Zersetzung); dieses Präparat diente zur Analyse.

2,830 mg Subst. gaben 0,313 cm³ N_2 (19°, 740 mm)

$C_{12}H_{12}O_2N_2$ Ber. 12,96 Gef. N 12,58%

Das Diamid kann auch direkt durch Erwärmen der Säure mit Phosphorpentachlorid bis zur Lösung und Eintragen in gekühltes wässeriges Ammoniak dargestellt werden. Ferner entsteht es beim Mischen von Säurechlorid und festem Ammoniumcarbonat. Hingegen reagierte die alkoholische Lösung des Esters nicht beim Einleiten von Ammoniakgas und Stehen bei Zimmertemperatur.

Dianilid (XXIX). 1 g Säurechlorid wurde mit einer Lösung von 5 cm³ Anilin in 10 cm³ Benzol versetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Erkalten wurden die abgesaugten Krystalle durch Verreiben mit Wasser gewaschen. Ausbeute 1,35 g oder 94% Dianilid. Es krystallisiert aus Dioxan in Nadelbüscheln vom

[1]) Quart. Journ. Ind. Chem. Soc. **1**, 297 (1925).

[2]) *P. Ruggli* und *A. Staub*, Helv. **19**, 442 (1936); vgl. auch *K. Ziegler* und *A. Lüttringhaus*, A. **511**, 11 (1934).

Smp. 292—294°. In den meisten Medien ist es schwer löslich, besser in heissem Butylalkohol und Dioxan.

4,905 mg Subst. gaben 14,075 mg CO_2 und 2,388 mg H_2O
4,027 mg Subst. gaben 0,274 cm³ N_2 (19,5°, 744 mm)
$C_{24}H_{20}O_2N_2$ Ber. C 78,26 H 5,48 N 7,61%
Gef. „ 78,25 „ 5,43 „ 7,77%

Di-p-toluidid (XXX). Es wurde analog aus 1 g Säurechlorid, 3 g p-Toluidin und 10 cm³ Benzol dargestellt. Es ist noch schwerer löslich als das Anilid und wird daher aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Es bildet Prismen, die sich oberhalb 315° braun färben und zwischen 331—334° schmelzen.

4,856 mg Subst. gaben 14,045 mg CO_2 und 2,690 mg H_2O
5,289 mg Subst. gaben 0,325 cm³ N_2 (18°, 749 mm)
$C_{26}H_{24}O_2N_2$ Ber. C 78,75 H 6,11 N 7,07%
Gef. „ 78,88 „ 6,20 „ 7,10%

p-Phenylen-diacrylsäure-dihydrazid (XXXI).

8 g Diäthylester[1]) werden mit einer Lösung von 5 cm³ Hydrazinhydrat in 15 cm³ absolutem Alkohol 8 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei zunächst Lösung erfolgt und sich das Di-hydrazid nach einigen Stunden abzuscheiden beginnt; nach dem Erkalten wird es abgesaugt. Zur Gewinnung des Restes wird das Filtrat im Vakuum eingedampft, der Rückstand in warmem Wasser aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure bis beinahe zur Neutralität abgestumpft. Nach Einengen krystallisiert dann ein weiterer Teil des Dihydrazids, Gesamtausbeute 3,7 g oder 51% der Theorie. Aus Wasser lässt es sich umkrystallisieren, scheidet sich aber erst beim Stehen über Nacht ab; Smp. 258—260° unter Zersetzung. Das Di-hydrazid ist nahezu unlöslich in Alkohol, Dioxan und Benzol, löslich in warmem Wasser und heissem Nitrobenzol, leicht löslich in verdünnter Salzsäure.

2,048 mg Subst. gaben 0,400 cm³ N_2 (16,5°, 739 mm)
$C_{12}H_{14}O_2N_4$ Ber. N 22,76 Gef. N 22,42%

p-Phenylen-di-(1-nitroso-pyrazolidon-3) (XXXIII).

1,5 g Di-hydrazid wurden in 20 cm³ n. Salzsäure gelöst und nach Kühlung auf 0° tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 1,5 g Natriumnitrit in 10 cm³ Wasser versetzt. Es schied sich ein gelber Niederschlag ab. Sobald freie salpetrige Säure nachgewiesen werden konnte, wurde abgesaugt und mit Eiswasser, Alkohol und Äther gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum über konz. Schwefelsäure lag der Zersetzungspunkt bei etwa 150°; Ausbeute 1,8 g. Die Substanz ist unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol, schwer löslich in Alkohol, besser in Dioxan, scheidet sich aber aus allen Lösungsmitteln harzig ab. In Alkalien löst sie sich bereits in der Kälte, beim

[1]) Dargestellt nach der für den Dimethylester von *L. Ruzicka, J. L. Buijs* und *M. Stoll*, Helv. **15**, 1222 (1932) benützten Methode; Ausbeute 85%, Smp. 95—96° wie bei *H. Pohl*, J. pr. [2] **141**, 44 (1935).

Erwärmen mit Eisessig oder konz. Salzsäure entwickelt sie nitrose Gase. Auf dem Spatel verbrennt sie unter lebhaftem Funkensprühen.

5.232 mg Subst. gaben 9,155 mg CO_2 und 1,910 mg H_2O
1,410; 1,679 mg Subst. gaben 0,328; 0,396 cm³ N_2 (15°, 739 mm; 17°, 733 mm)
$C_{12}H_{12}O_4N_6$ Ber. C 47,35 H 3,98 N 27,51%
Gef. „ 47,72 „ 4,09 „ 26,84; 26,78%

Ammoniumsalz. 0,5 g Substanz wurden in 5 cm³ 10-proz. Ammoniak gelöst und nach Filtrieren im Vakuum über konz. Schwefelsäure eingedunstet. Es hinterblieb ein brauner Körper, der in organischen Medien sehr schwer, in Wasser leicht löslich, war. Beim Ansäuern fiel nach einigen Stunden eine gelbe krystalline Substanz aus, welche ähnliche Eigenschaften wie das Di-pyrazolidon zeigte, aber weniger Stickstoff enthielt. Versetzt man die Lösung des Ammoniumsalzes mit Bariumchloridlösung, so scheidet sich ein gelblicher Niederschlag ab. Beide Salze verkohlten beim Erhitzen im Kapillarrohr, ohne zu schmelzen, und enthielten zu wenig Stickstoff.

p-Phenylen-diacrylsäure-diazid (XXXIV) und p-Phenylen-di-(äthenyl-carbaminsäure-äthylester) (XXXV).

Diazid. In eine Lösung von 2,5 g Säurechlorid in 50 cm³ absolutem Benzol wurden 2,6 g frisch gefälltes, nach *J. Nelles*[1]) aktiviertes Natriumazid eingetragen, 7 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und dann über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Auf dem Filter blieben 1,8 g einer gelblichen Substanz, die beim Erwärmen mit indifferenten Medien zwischen 75° und 90° Stickstoff entwickelt; sie verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel und zersetzt sich im Kapillarrohr zwischen 100—105° unter lebhafter Gasentwicklung.

Beim Verkochen einer Probe in Xylol wurde festgestellt, dass die Stickstoffabspaltung auch zwischen 75—85° mit genügender Geschwindigkeit verläuft; bei 0,5 g Azid war sie in 10 Minuten beendet. Die Gasentwicklung entsprach etwa 75% der Theorie.

Carbaminsäure-ester (XXXV). 1 g Diazid wurde in 10 cm³ absolutem Benzol 2 Stunden gekocht, worauf man 10 cm³ absoluten Methylalkohol zugab und eine weitere halbe Stunde kochte. Es schied sich ein gelber Körper ab, der nach Erkalten abfiltriert und aus Dioxan umkrystallisiert wurde; 0,7 g vom Zersetzungspunkt über 360°. Die Substanz zeigte einen etwas zu hohen C-Gehalt.

4,591 mg Subst. gaben 10,375 mg CO_2 und 2,520 mg H_2O
3,117; 2,471 mg Subst. gaben 0,295; 0,226 cm³ N_2 (19,5°, 733 mm; 19,5° 755 mm)
$C_{14}H_{16}O_4N_2$ Ber. C 60,84 H 5,84 N 10,15%
Gef. „ 61,63 „ 6,14 „ 10,41; 10,60%

Ein Versuch zur direkten Darstellung dieses Carbaminsäure-esters ohne Isolierung des Azids ergab vorwiegend Phenylen-diacrylsäure-ester, ist also unzweckmässig.

[1]) B. **65**, 1345 (1932).

Curriculum vitae.

Ich, Wilhelm Theilheimer, wurde am 11. Oktober 1914 in Augsburg (Deutschland) geboren als Sohn des verstorbenen praktischen Arztes und Kinderarztes Dr. med. Norbert Theilheimer, und seiner verstorbenen Gattin, Sara Susi geb. Rau. In Augsburg besuchte ich die Volksschule (Primarschule) und das Realgymnasium, ab Herbst 1929 das Realgymnasium in der Kreuzgasse in Köln, wo ich Ostern 1933 das Maturitätszeugnis erhielt.

Das Studium der Chemie begann ich im Herbst 1933 an der Universität in Köln. Ich arbeitete zuerst an der anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts und im Institut für physikalische Chemie und Kolloidchemie unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Wintgen, hierauf in der organischen Abteilung des Chemischen Instituts unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Darapsky. Den ersten Teil des chemischen Verbandsexamens bestand ich Mitte Februar, den zweiten Teil Mitte November 1937. Hierauf begann ich an der Universität in Basel unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Ruggli die vorliegende Arbeit, die im Winter 1939/40 abgeschlossen wurde.

Im Verlaufe meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: Fr. Bürki, A. Darapsky, H. Erlenmeyer, W. Hacker, A. Hagenbach, G. Kalb, W. Kuhn, M. Reinhard, Rinkel, F. Ruggli, H. Rupe und R. Wintgen.

Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken. Ganz besonders möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Ruggli, für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen, sowie für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen bleibenden Dank aussprechen.